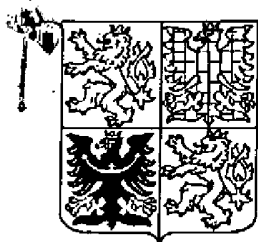


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 905-94

(13) A3

5(51)

D 06 L 3/02

// C 11 D 3/395

(22) 07.10.92

(32) 07.10.92, 14.10.91

(31) 92US/9208531, 91/91202655

(33) WO, EP

(40) 13.07.94

(71) THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY,  
Cincinnati, Ohio, US;

(72) Johnston James Pyott, Overijse, BE;

(54) Prostředek bránící přenosu barviv při praní

(57) Prostředek zabraňující přenosu barviv, tvořený: A železitým katalyzátorem sestávajícím a) z porfinu železa a z jeho vodou rozpustných nebo vodou dispergovatelných derivátů, b) z porfyrinu železa a z jeho vodou, rozpustných nebo vodou dispergovatelných derivátů, c) ze ftalocyaninu železa a z jeho vodou rozpustných nebo vodou dispergovatelných derivátů; B enzymatickým systémem schopným generovat peroxid vodíku.

|            |            |
|------------|------------|
| Č. j.      | 12. IV. 94 |
| Dodáno     |            |
| 12. IV. 94 |            |
| 12. IV. 94 |            |
| 12. IV. 94 |            |

# Prostředek bránící přenosu barviv při praní

## Oblast techniky

Vynález se týká prostředku zabraňujícímu přenášení barev mezi výrobky při praní a způsobu použití tohoto prostředku.

## Dosavadní stav techniky

Jedním z nejdéle přetrvávajících a nejvíce obtěžujících problémů při moderním praní prádla, je sklon některých barevných výrobků uvolňovat barvivo do pracích lázní, přičemž se pak barvivo přenáší na jiné současně prané textilie.

Jednou z cest, jak čelit tomuto problému, by mohlo být vybělení uvolnitelného barviva praním barevných výrobků, dříve než bude mít příležitost přijít do styku s jinými pranými výrobky.

Suspendovaná nebo rozpuštěná barviva se mohou do jisté míry oxidovat v roztoku použitím známých bělicích činidel.

Britský patentový spis číslo 2 101167 popisuje stabilní tekutou bělicí sloučeninu, obsahující prekurzor peroxidu vodíku, jenž se aktivuje k uvolnění peroxidu vodíku při zředění.

Je však současně důležité nevybělit barvy, jež už na výrobku jsou, to je nenarušit barevnost.

V americkém patentovém spise číslo 4 077768 se popisuje způsob zabráňování přenosu barviv použitím oxidačního bělicího činidla společně s katalytickými sloučeninami, jako jsou porfíny železa. Účinnost procesu je však omezena zejména tím, že oxidační bělicí činidlo se má přidávat po kapkách, k dosažení nejúčinnější inhibice přenosu barviv.

Vynález proto se proto zaměřuje na prostředek, jež nejúčinněji brání přenosu barviv a čelí uvedenému nedostatku a představuje praktický způsob zajišťování nízké trvalé koncentrace peroxidu vodíku v prací lázni.

Peroxid vodíku se enzymaticky generuje in situ použitím prekurzoru peroxidu vodíku plus oxidasového enzymu, například glukózy nebo alkoholu jakožto prekurzorů vodíku a glukosoxidasy

nebo alkoholoxidasý jakožto enzymového systému.

#### Podstata vynálezu

Prostředek bránící přenosu barviv při praní je podle vynálezu založen na tom, že obsahuje

##### A. katalyzátor na bázi železa, volený ze souboru zahrnujícího

- a) porfin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- b) porfyrin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- c) ftalocyanin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty.

##### B. enzymatický systém schopný generace peroxidu vodíku.

Vynález se také týká způsobu praní barevných textilií.

#### Katalyzátor

Vynález se tedy týká prostředku bránícího přenosu barviv tvořeného enzymatickým systémem schopným generovat peroxid vodíku a katalyzátory volenými ze souboru zahrnujícího

- a) porfin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- b) porfyrin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- c) ftalokyanin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty.

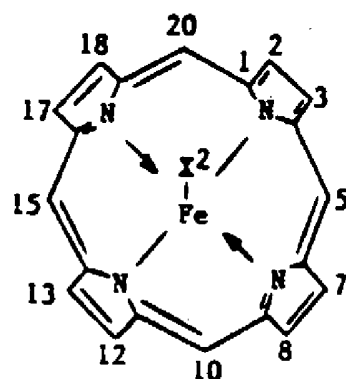
Jednou složkou prostředku podle vynálezu je tedy katalyzátor na bázi sloučeniny železa volené ze souboru zahrnujícího

- a) porfin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- b) porfyrin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- c) ftalokyanin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty.

Výhodnou molární koncentrací katalyzátoru v prací lázni je  $10^{-6}$  až  $10^{-4}$  mol.

Základní struktura porfinu železa odpovídá dále uvedenému o-

becnému vzorci I.



(I)

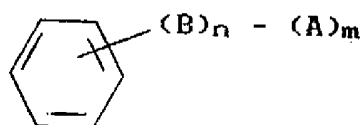
kde znamená

$X^2$  aniont, s výhodou hydroxylovou skupinu  $OH^-$  nebo atom chloru  $Cl^-$ .

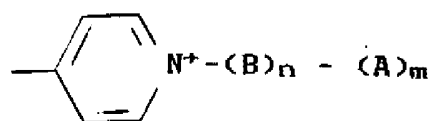
V obecném vzorci I jsou polohy atomů ve struktuře porfinu číslovány obvyklým způsobem stejně jako jsou obvyklým způsobem vyznačeny dvojné vazby. V dalších vzorcích jsou dvojné vazby vypuštěny, jsou však ve skutečnosti přítomny jako ve vzorci I.

Sloučenina obecného vzorce I je popřípadě substituována na jednom nebo na několika atomech uhlíku alkylovou skupinou, hydroxyalkylovou skupinou nebo oxyalkylovou skupinou s 1 až 10 atomy uhlíku.

Výhodnými strukturami porfinu jsou struktury substituované na jednom nebo několika atomech uhlíku v poloze 5, 10, 15 a 20 obecného vzorce I (mezipolohy), přičemž substituenty jsou voleny ze souboru zahrnujícího



a



kde znamená

n a m 0 nebo 1;

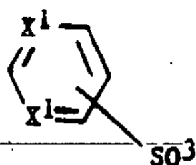
A skupinu sulfátovou, sulfonátovou, fosfátovou nebo karboxylátovou skupinu,

B alkylovou skupinu, polyethoxyalkylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku.

Výhodnými jsou molekuly, v nichž jsou substituenty fenylových nebo pyridylových skupinách voleny ze souboru zahrnujícího

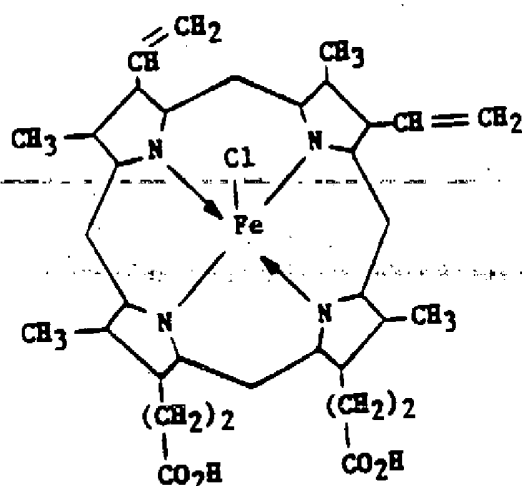
$-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{CH}_2-$  a  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ .

Obzvlášť výhodným je porfin železa, jehož molekula je substituována na atomech uhlíku v poloze 5, 10, 15 a 20 substituentem obecného vzorce



Tato výhodná sloučenina je známa jakožto tetrasulfonátovaný tetrafenylporfin železitý. Symbol  $\text{X}^1$  znamená skupinu  $-\text{CY}-$ , kde každé Y na sobě nezávisle znamená atom vodíku, chloru, nebo bromu, nebo mesosubstituovanou skupinu alkylovou, cykloalkylovou, aralkylovou, arylovou, alkarylovou nebo heteroarylovou skupinu.

Porfyrin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty mají strukturu obecného vzorce II.

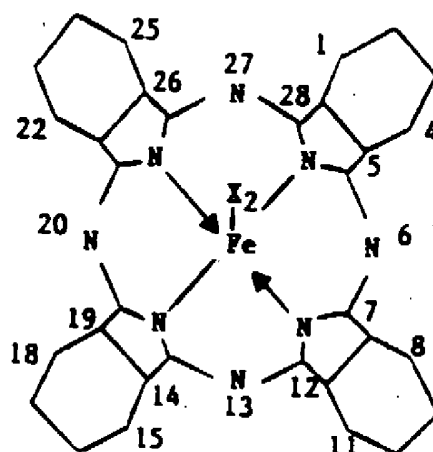


(II)

kde znamená

$\text{X}^2$  aniont, s výhodou hydroxylovou skupinu  $\text{OH}^-$  nebo atom chloru  $\text{Cl}^-$ .

Ftalocyanin železa a jeho deriváty mají strukturu obecného vzorce III,



(III)

kde jsou polohy atomů ftalocyaninové struktury číslovány běžným způsobem. Aniontové skupiny v uvedených strukturách obsahují kationty volené ze souboru zahrnujícího kationty sodíku a draslíku nebo jiné neinterferující kationty, dodávající struktuře rozpustnost ve vodě. Výhodnými deriváty ftalocyaninu jsou ftalocyanin-trisulfonát železitý a ftalocyanintetrasulfonát železitý.

Je také možné, aby uvedené sloučeniny místo železa obsahovaly atomy manganu nebo kobaltu.

Pro volbu variant nebo substituentů v základní struktuře porfinu nebo azaporfinu jsou významné četné úvahy. Především je třeba volit sloučeniny, jež jsou dostupné, nebo snadno připravitelné.

Volba substitučních skupin se může řídit podle rozpustnosti katalyzátoru ve vodě nebo v pracích lázních. Je také zvláště žádoucí zabránit napadání barev na pevných podkladech, jelikož mohou substituenty řídit afinitu katalyzátoru k povrchu. Tudiž silně záporně nabitě substituované sloučeniny, například tetrasulfonovaný porfin, mohou být odpuzovány záporně nabitými vybarvenými nebo vybarvenými povrchy a s největší pravděpodobností nebudou způsobovat napadání fixovaných vybarvení, zatímco kationtové a obojetné sloučeniny mohou být k takovým povrchům přitahovány, nebo alespoň nemusí být takovými vybarevenými povrchy odpuzovány.

#### Prekurzor peroxidu vodíku

Činidlo bránící přenosu barviv, peroxid vodíku, se generuje in situ za použití enzymatického systému uvolňujícího peroxid vodíku.

Použití enzymatického systému uvolňujícího peroxid vodíku umožňuje kontinuální generaci nízkých koncentrací peroxidu vodíku a poskytuje praktickou cestu řízení setrvalé nízké koncentrace peroxidu vodíku. Nejvyšší účinnosti se dosahuje, jestliže jsou koncentrace složek takové, že peroxid vodíku je doplňován rychlostí blízkou rychlosti jeho odnímání z interakce s barvivou v prací vodě.

Enzymem používaným podle vynálezu je oxidasa.

Jakožto vhodné se uvádějí oxidasy, jež reagují s aromatickými sloučeninami, jako jsou fenoly a podobné látky, například katechoxidasy, laktasa.

Jinými vhodnými oxidasami jsou urát oxidasy, galaktosoxidasy, alkoholoxidasy, aminoxidasy, oxidasy aminokyselin, amylglukosidasa a cholesteroloxidasa.

Výhodnými enzymatickými systémy jsou alkoholoxidasy a aldehydoxidasy.

Výhodnějšími systémy pro použití granulovaných detergentů by měly být pevné alkoholy, například glukosa, jejíž oxidace je katalyzována glukosoxidasou na glukoronovou kyselinu s vytvářením peroxidu vodíku.

Ještě výhodnějšími systémy pro použití granulovaných detergentů by zahrnovaly tekuté alkoholy, jež by mohly působit jako například rozpouštědla. Příkladem je ethanol/ethanol oxidasa.

Množství oxidasy, jež má být použito v prostředcích podle vynálezu, by mělo alespoň postačit k zajištění trvalé generace 0,01 až 10 ppm  $\text{AvO}$  za minutu v pracovním roztoku. Například v případě glukosoxidase toho lze dosáhnout za teploty místnosti při hodnotě pH 6 až 11, s výhodou 7 až 9 s 50 až 5000 j/l glukosoxidázy, 0,005 až 0,5 % glukosy za konstantního provzdušňování.

#### Pomocné složky detergentu

Prostředek podle vynálezu může obsahovat obvyklé složky takových detergentů sloučenin v obvyklých množstvích. Mohou být tudíž přítomna organická povrchově aktivní činidla aniontová, neaniontová, amfolytická, nebo obojetná nebo méně obvykle kationická a jejich směsi. Vhodná povrchově aktivní činidla jsou v oboru

dobře známa a vyčerpávající seznam takových činidel obsahuje americký patentový spis číslo 3 717630 a americký patentový spis číslo (americká přihláška vynálezu číslo 589116).

Vhodný detergent podle vynálezu obsahuje hmotnostně 1 až 90, s výhodou 5 až 40 % neiontových, aniontových nebo obojetných povrchově aktivních složek nebo jejich směsí. Mohou být přítomny popřípadě detergentní buildery anorganické, organické, nebo fosfátové, ve vodě rozpustné nebo ve vodě nerozpustné a jiné ve vodě rozpustné soli a soli tohoto druhu mohou být použity nezávisle na tom, zda jsou organické detergenty přítomny či nikoli. Popis vhodných buiderů je uveden v americkém patentovém spise číslo 3 936537 a (v americké přihlášce vynálezu číslo 589116). Buildery detergentů jsou přítomny ve hmotnostním množství 0 až 50, s výhodou 5 až 40 %.

Prostředky podle vynálezu mají být prosty běžných bělicích činidel. Lze použít jiných sloučenin používaných v detergentních prostředcích, jako jsou činidla potlačující pěnění, enzymy a stabilizátory nebo aktivátory, činidla suspendující špínu a činidla špínu uvolňující, optická zjasňovadla, abraziva, baktericidní přísady, inhibitory ztráty lesku, barvicí činidla a parfémy.

Tyto složky, obzvláště enzymy, optická zjasňovadla, barvicí činidla a parfémy by měly být přednostně voleny tak, aby byly kompatibilní s bělicí složkou prostředku.

Detergentní prostředky podle vynálezu mohou být ve formě kapaliny, pasty nebo granulí. Granulované prostředky podle vynálezu mohou být též v "kompaktním tvaru" to je mohou mít relativně vyšší hustotu než běžné granulované detergenty, například 550 až 950 g/l; v takovém případě budou granulované detergentní prostředky podle vynálezu obsahovat nižší množství "anorganických plnicích solí" ve srovnání s běžnými granulovanými detergenty; typickými plnicími solemi jsou sírany a chloridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, zpravidla síran sodný; "kompaktní" detergenty neobsahují zpravidla více než hmotnostně 10 % plnicích solí.

Vynález se také týká způsobu zabraňování přenosu barviv z jednoho výrobku na druhý, rozpustných nebo suspendovaných, u-

volňujících se v průběhu praní barevného prádla.

Způsob je založen na uvádění do styku výrobků se shora popsaným pracovním roztokem.

Způsob podle vynálezu se pohodlně provádí v průběhu praní. Pere se s výhodou při teplotách 5 až 75 °C, zvláště při teplotě 20 až 60 °C, avšak katalyzátor je účinný až do 95 °C. Hodnota pH pracovního roztoku je s výhodou 7 až 11, zvláště 7,5 až 10,5.

Způsobu a prostředku podle vynálezu je možno také používat jako přísady v průběhu praní.

Následující příklady vynález blíže objasňují nijak ho však neomezuji.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

Homogenní bělení polární modří (Polar Blue, Color Index 61135)

Připraví se roztok (100 ml) modří Polar Brilliant Blue ( $6 \times 10^{-5} \text{M}$ ) a tetrasulfonovaného tetrafenylporfinu železitého ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) jakožto katalyzátoru. Jeho hodnota pH se nastaví na pH 8,1. Absorbance tohoto roztoku při 620 nm, koncentrace barviva Polar Blue je 0,765 v 1 cm buňce. Do provzdušněného roztoku se přidá glukosa (0,1 %) a glukosoxidasa (2,7 j/ml). Po 15 minutách klesne absorbance při 620 nm výsledného roztoku na 0,28. To odpovídá téměř plné oxidaci barviva Polar Blue. Slepé zkoušky ukazují, že v tomto časovém úseku nedojde k žádné oxidaci barviva Polar Blue (což se projevuje tím, že nedochází k žádné změně absorbance při 620 nm).

(a) v nepřítomnosti kalyzátoru nebo,

(b) v nepřítomnosti glukosy nebo

(c) v nepřítomnosti glukosoxidasy.

##### Příklad 2

Prací zkoušky v malém.

Vzorky indikátorové látky (tracer cloth) (5 x 5 cm) zašpiněné barvivem Durasol Red (CI 28860) a bílé vzorky třecího ručníku (5 x 5 cm) se perou současně při hodnotě pH 8,1 po dobu 45 mi-

nut. při teplotě 25 °C s 10 ppm Fe(III) TPPS. Kromě toho se přidává:

- (a) nic,
- (b) 0,1 % glukosy,
- (c) 2,7 i/ml glukosoxidasy
- (d) 0,1 % glukosy + 2,7 i/ml glukosoxidasy.

Při praní podle odstavce (a), (b) a (c) se zkušební látka zřetelně růžově zabarví. Při praní podle odstavce (d) není patrně žádné zabarvení. Pozoruje se také, že zašpiněné vzorky se při praní podle odstavce (d) se neodbarvují, což značí, že barvy na výrobku nejsou napadeny.

### Příklad 3

Připraví se detergenční kompozice podle vynálezu o následujícím složení:

|                                                      |          |
|------------------------------------------------------|----------|
| lineární alkylbenzensulfonát                         | 10,0     |
| alkylsulfát                                          | 4,0      |
| ethoxylát mastného alkoholu se 12 až 15 atomy uhlíku | 12,0     |
| mastná kyselina                                      | 10,0     |
| kyselina olejová                                     | 4,0      |
| kyselina citronová                                   | 1,0      |
| hydroxid sodný                                       | 3,4      |
| Propandiol                                           | 1,5      |
| ethanol                                              | 10,0     |
| ethanoloxidasa                                       | 270 i/ml |
| tetrasulfonovaný tetrafenylporfin železitý           | 0,1      |
| zbytky                                               | do 100,0 |

### Příklad 4

Připraví se detergenční kompozice podle vynálezu o následujícím složení:

|                                             |       |
|---------------------------------------------|-------|
| lineární alkylbenzensulfonát                | 11,40 |
| alkylsulfát loje                            | 1,80  |
| C <sub>45</sub> alkylsulfát                 | 3,00  |
| 7 krát ethoxylovaný C <sub>45</sub> alkohol | 4,00  |
| 11 krát ethoxylovaný alkohol loje           | 1,80  |

|                                             |           |
|---------------------------------------------|-----------|
| dispergant                                  | 0,07      |
| silikonová kapalina                         | 0,80      |
| trinátriumpitrát                            | 14,00     |
| kyselina citronová                          | 3,00      |
| zeolit                                      | 32,50     |
| aktylický kopolymer maleinové kyseliny      | 5,00      |
| DEMPA                                       | 1,00      |
| celulasa (aktivní protein)                  | 0,03      |
| alkalasa/BAN                                | 0,60      |
| lipasa                                      | 0,36      |
| křemičitan sodný                            | 2,00      |
| síran sodný                                 | 3,50      |
| tetrasolfontovaný tetrafenylporfin železitý | 0,10      |
| glukoza                                     | 10,00     |
| glukosoxidasa                               | 27U j/ml  |
| ostatní                                     | do 100,00 |

Průmyslová využitelnost

Prostředek zabráňující přenášení barviv při praní textilií.

## P A T E N T O V É

## N Á R O K Y

1. Prostředek bránící přenosu barviv při praní, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m, že obsahuje

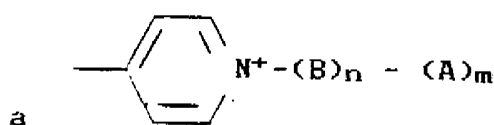
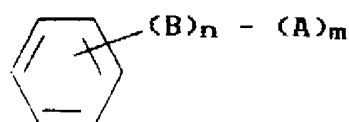
A. katalyzátor na bázi železa, volený ze souboru zahrnujícího

- a) porfin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- b) porfyrin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty,
- c) ftalocyanin železa a jeho vodou rozpustné nebo vodou dispergovatelné deriváty.

B. enzymatický systém schopný generovat peroxid vodíku.

2. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e  
t í m, že enzymatický systém schopný generovat peroxid vodi-  
ku, sestává z oxidázy a z alkoholu, aldehydu nebo jejich směsi  
jakožto substrátu.

3. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e  
t í m, že obsahuje derivát porfinu železa, jenž je substituován  
na nejméně jedné ze svých mesopoloh fenylovou nebo pyridylovou  
skupinou ze souboru zahrnujícího



kde znamená

n a m 0 nebo 1;

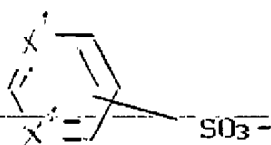
A skupinu sulfátovou, sulfonátovou, fosfátovou nebo karbo-  
xylátovou skupinu,

B alkylovou skupinu, polyethoxyalkylovou skupinu nebo hydro-  
xyalkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku.

4. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e  
t í m, že substituenty na fenylových nebo pyridylových skupinách  
jsou voleny ze souboru zahrnujícího skupinu

$-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3-$  a  $-\text{SO}_3$ .

5. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje derivát porfinu železa, jenž je substituován na nejméně jedné své mesopoloze fenylovou nebo pyridilovou skupinou obecného vzorce



X<sup>1</sup> znamená skupinu =CY-, kde

každé Y na sobě nezávisle znamená atom vodíku, chloru, nebo bromu, nebo mesosubstituovanou skupinu alkylovou, cykloalkylovou, aralkylovou, arylovou, alkarylovou nebo heteroarylovou skupinu.

6. Prostředek podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalytickou sloučeninou je tetrasulfonovaný tetrafenylporfin železitý.

7. Prostředek podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že železo v katalyzátoru je nahrazeno manganem nebo kobaltém.

8. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že koncentrace železitého katalyzátoru je molárně 10<sup>-6</sup> až 10<sup>-4</sup>.

9. Prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že oxidáza je v prostředku obsažena ve hmotnostním množství 0,1 až 1000 jednotek na gram prostředku.

10. Prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že substrátem je glukóza.

11. Prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že substrátem je alkohol s 1 až 4 atomy uhlíku.

12. Prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že substrátem je ethanol.

12. Prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že substrát je v prostředku obsažen ve hmotnostním množství 0,5 až 50 %, vztaženo na prostředek jako celek.

13. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvolňuje peroxid vodíku v množství 0,01 až 10 ppm/min.

15. Způsob zabráňování přenosu barviv z jednoho výrobku na druhý, rozpustných nebo suspendovaných při praní barevných textilií, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tyto textilie uvádí do styku s pracím roztokem obsahujícím prostředek bránící přenášení barviv podle nároku 1 až 14.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pere za teplot 5 °C až 75 °C.

17. Způsob podle nároku 15 v y z n a č u j í c í s e t í m, že bělicí lázeň má hodnotu pH 7 až 11.